

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3701719 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 01 719.5
㉑ Anmeldetag: 22. 1. 87
㉒ Offenlegungstag: 4. 8. 88

⑤ Int. Cl. 7:
C23F 11/14

// C02F 5/12,5/14,
B01D 19/04,
C07C 103/76,91/04,
C07F 9/11,
C09D 5/08,5/14

DE 3701719 A1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:
Dietz, Reiner, 6733 Hassloch, DE; Getto, Elmar, 6800
Mannheim, DE

⑤4 Korrosionsschutzmittel, enthaltend Mischungen mit Amidsäuren

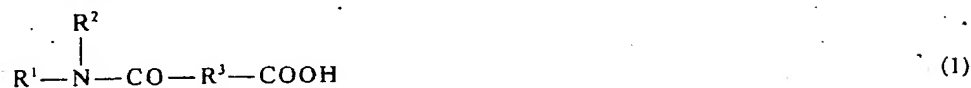
Die Erfindung betrifft synergistische Mischungen von Salzen von Amidsäuren mit gegebenenfalls Trialkylphosphaten und/oder Salzen von Alkenylbernsteinsäuren und/oder Salzen der Benzoesäure und deren Verwendung als wasserhärtestabile, schaumarme, mikrobiozide, untoxische und umweltfreundliche Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen.

DE 3701719 A1

Patentansprüche

1. Korrosionsschutzmittel, enthaltend eine Mischung aus

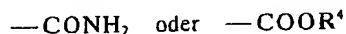
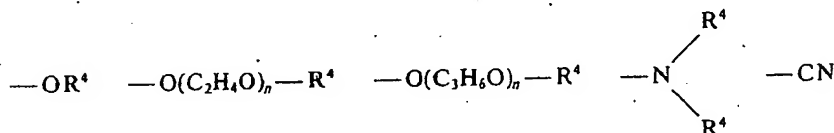
A wenigstens einer Verbindung der Formel (1)



in der

R¹ ein geradkettiger Alkylrest mit 8 bis 12 C-Atomen oder ein verzweigter Alkylrest mit 8 bis 12 C-Atomen und mit einer längsten geraden Kette von 6 bis 8 C-Atomen,

R² ein H-Atom, Phenyl oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen der durch die Reste



wobei für R⁴ ein H-Atom oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und für n eine Zahl von 1 bis 4 stehen, substituiert sein kann, und

R³ den Rest $-\text{CH}=\text{CH}-$ oder ein mono- oder bicyclisches ungesättigtes oder gesättigtes aliphatisches Ringsystem mit jeweils 5 oder 6 C-Atomen im Ring, wobei die beiden in der Formel 1 enthaltenen $-\text{CO}-$ Gruppen benachbart angeordnet sind,

bedeuten,
in Form eines Alkalimetall-, Ammonium- oder Alkanolaminsalzes, mit gegebenenfalls
B wenigstens einem Trialkylphosphat der Formel (2)



in der die Reste R₁ gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 2 bis 18 C-Atomen bedeuten, und/oder mit

C wenigstens einer C₈- bis C₉-Alkenylbernsteinsäure gemäß DE-A1-29 43 963 in Form eines Alkalimetall-, Ammonium- oder Alkanolaminsalzes und/oder mit

D wenigstens einem Alkalimetall-, Ammonium- oder Alkanolaminsalzes der Benzoesäure und

wobei die Verbindungen

A in einer Menge von 10 bis 99,

B in einer Menge von 0 oder 1 bis 10,

C in einer Menge von 0 oder 10 bis 70 und

D in einer Menge von 0 oder 10 bis 70

Massenteilen pro 100 Massenteile Gesamtmenge vorhanden sind und die zusätzlich, bezogen auf die Gesamtmenge, 0 bis 60 Massenteile Wasser und/oder ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel enthalten.

2. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1, enthaltend als Bestandteil A eine oder zwei Verbindungen der Formel (1) in einer Menge von 96 bis 99 Massenteilen und als Bestandteil B ein oder zwei Trialkylphosphate der Formel (2) in einer Menge von 1 bis 4 Massenteilen pro 100 Massenteile Gesamtmenge und zusätzlich, bezogen auf die Gesamtmenge, 0 bis 60 Massenteile Wasser und/oder eine mit Wasser mischbares Lösemittel.

3. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1, enthaltend als Bestandteil A eine oder zwei Verbindungen der Formel (1) in einer Menge von 40 bis 80 Massenteilen und einen Bestandteil C in einer Menge von 20 bis 60 Massenteilen pro 100 Massenteile Gesamtmenge und zusätzlich, bezogen auf die Gesamtmenge, 0 bis 60 Massenteile Wasser und/oder ein mit Wasser mischbares Lösemittel.

4. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1, enthaltend als Bestandteil A eine oder zwei Verbindungen der Formel (1) in einer Menge von 40 bis 80 Massenteilen und einen Bestandteil D in einer Menge von 20 bis 60

- Massenteilen pro 100 Massenteile Gesamtmenge und zusätzlich, bezogen auf die Gesamtmenge, 0 bis 60 Massenteile Wasser und/oder ein mit Wasser mischbares Lösemittel
5. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1, enthaltend als Bestandteil A eine oder zwei Verbindungen der Formel (1) in einer Menge von 26 bis 69 Massenteilen, als Bestandteil B ein oder zwei Trialkylphosphate der Formel (2) in einer Menge von 1 bis 4 Massenteilen und einen Bestandteil C in einer Menge von 30 bis 70 Massenteilen pro 100 Massenteile Gesamtmenge und zusätzlich, bezogen auf die Gesamtmenge, 0 bis 60 Massenteile Wasser und/oder ein mit Wasser mischbares Lösemittel.
6. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1, enthaltend als Bestandteil A eine oder zwei Verbindungen der Formel (1) in einer Menge von 26 bis 69 Massenteilen, als Bestandteil B ein oder zwei Trialkylphosphate der Formel (2), in einer Menge von 1 bis 4 Massenteilen und einen Bestandteil D in einer Menge von 30 bis 70 Massenteilen Gesamtmenge und zusätzlich, bezogen auf die Gesamtmenge, 0 bis 60 Massenteile Wasser und/oder ein mit Wasser mischbares Lösemittel.
7. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1, enthaltend als Bestandteil A eine oder zwei Verbindungen der Formel (1) in einer Menge von 20 bis 60 Massenteilen, einen Bestandteil C in einer Menge von 20 bis 55 Massenteilen und einem Bestandteil D in einer Menge von 20 bis 55 Massenteilen pro 100 Massenteile Gesamtmenge und zusätzlich, bezogen auf die Gesamtmenge, 0 bis 60 Massenteile Wasser und/oder ein mit Wasser mischbares Lösemittel.
8. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1, enthaltend als Bestandteil A eine oder zwei Verbindungen der Formel (1) in einer Menge von 25 bis 59 Massenteilen, als Bestandteil B ein oder zwei Trialkylphosphate der Formel (2) in einer Menge von 1 bis 4 Massenteilen, einen Bestandteil C in einer Menge von 20 bis 54 Massenteilen und einen Bestandteil D in einer Menge von 20 bis 54 Massenteilen pro 100 Massenteile Gesamtmenge und zusätzlich bezogen auf die Gesamtmenge 0 bis 60 Massenteile Wasser und/oder ein mit Wasser mischbares Lösemittel.
9. Korrosionsschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, enthaltend wenigstens eine der Verbindungen der Formel (1), in der R¹ einen verzweigten Alkylrest mit 8 bis 12 C-Atomen und einer längsten geraden Kette von 6 bis 8 C-Atomen, R² ein H-Atom oder Methyl und R³ den Rest -CH=CH- oder ein monocyclisches Ringsystem mit 6 C-Atomen im Ring, wobei die in der Formel (1) enthalten -CO-Gruppen benachbart angeordnet sind, bedeuten, in Form eines Alkalimetall-, Ammonium- oder Alkanolaminsalzes und als Bestandteil B wenigstens ein Trialkylphosphat der Formel (2), in der die Reste R¹ gleich sind und Alkylreste mit 2 bis 8 C-Atomen bedeuten.
10. Korrosionsschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend, bezogen auf die Gesamtmenge von 100 Massenteilen, zusätzlich 2 bis 10 Massenteile Wasser und/oder ein mit Wasser mischbares Lösemittel.
11. Verwendung einer in den Ansprüchen 1 bis 10 definierten Mischung als Korrosionsschutzmittel in wäßrigen Systemen.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft synergistische Mischungen von Salzen von Amidsäuren mit gegebenenfalls Trialkylphosphaten und/oder Salzen von Alkenylbernsteinsäuren und/oder Salzen der Benzoesäure und deren Verwendung als wasserhärtestabile, schaumarmem, mikrobiozide, untöxische und umweltfreundliche Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen.

In technischen Prozessen, die sich in Gegenwart von Wasser abspielen, stellt sich immer das Problem des Korrosionsschutzes, wenn korrosionsgefährdete Metalle, wie Eisen, Aluminium, Zink, Kupfer oder deren Legierungen, beispielsweise durch Reinigungsprozesse, Kühlwasser, Kühlschmierstoffe, Hydraulikflüssigkeiten und anderen funktionellen Lösungen und Emulsionen betroffen sind.

Häufig tritt bei solchen Verfahren und der Anwendung von Korrosionsschutzmitteln das Problem einer zu starken Schaumbildung auf, beispielsweise bei Emulsionen durch die verwendeten Emulgatoren und bei Lösungen durch Korrosionsschutzmitteln mit Tenseideigenschaften. So sind oft zusätzliche Schaumdämpfer notwendig, die neue Probleme ergeben: Sie stören häufig die technischen Prozesse und sie beeinträchtigen in vielen Fällen die Korrosionsschutzwirkung. In Umlaufanlagen werden sie oft herausfiltriert, wenn wasserunlösliche Schaumdämpfer verwendet werden. Außerdem stehen die Anforderungen an die Arbeitssicherheit und Umweltverträglichkeit weithin im Gegensatz zu denen an die hohe Korrosionsschutzwirkung bei geringen Einsatzmengen, d. h., daß es wünschenswert ist, mit möglichst geringen Mengen auszukommen. In der Regel wird heute versucht, mit Korrosionsschutzmitteln auf der Basis von Nitrit, Borsäure und ihren Estern, Boraten, p-tert.-Butylbenzoesäure und teilweise Zink-Salzen diese Anforderungen zu erfüllen.

Nitrit ist aber toxisch, wasserverschmutzend und kann mit den häufig für Korrosionsschutz verwendeten Aminen cancerogene Nitrosamine bilden. Bor-Verbindungen sind mäßig toxisch, unter bestimmten Bedingungen pflanzengiftig, wasserverschmutzend und können Stahloberflächen ungünstig verändern, p-tert.-Butylbenzoesäure ist im Tierversuch als chronisch toxisch erkannt worden. Zinksalze belasten Gewässer, Klärschlamm und Sedimente.

Mit den in der Praxis verwendeten Korrosionsinhibitoren lassen sich häufig die gewünschten niederen Anwendungsmengen nicht erreichen.

Ein weiteres Problem bei den technischen Anwendungen wäßriger Lösungen ist der häufig auftretende Befall mit Mikroorganismen. Dies kann zum Abbau der Wirkstoffe, zu angenehmen Gerüchen, zu toxischen Gasen, zum Verringern des Querschnitts oder Zusetzen von Rohrleitungen, zu unerwünschten Belägen, zu gesundheitlicher Gefährdung des Bedienungspersonals und zu mikrobieller Korrosion führen.

Üblicherweise wird dieser Gefahr durch den Zusatz von Bioziden vorgebeugt oder Biozide werden bei Bedarf

zudosiert oder in regelmäßigen Abständen als Schockbehandlung eingesetzt. Diese hochwirksamen Biozide, beispielsweise Phenole, chlorierte Phenole, Heterocyclen, chlorierte Heterocyclen, Glutardialdehyd, fettlösliche Amine und formaldehydabgebende Kondensate gefährden die Gesundheit des Bedienungspersonals, wenn es mit diesen in Berührung kommt, und müssen teilweise auch als umweltschädlich eingestuft werden. Die Gefährdung geht von der akuten oder chronischen toxischen Wirkung, häufig auftretend aber von der sensibilisierenden (allergisierenden) Wirkung aus, die diese Biozide in der Regel haben. Besonders krass tritt dieses Problem bei Kühlschmierstoffen in der Metallbearbeitung auf, wo das Bedienungspersonal in engem Kontakt mit den Flüssigkeiten arbeitet.

Es wurde bereits versucht, dieses Problem durch weit weniger wirksame Biozide zu lösen, die als Korrosionsschutzmittel ohnehin mit höheren Konzentrationen eingesetzt werden. Die hierfür eingesetzten Bor-Verbindungen und die p-tert.-Butylbenzoesäure bieten aber aus den obengenannten Gründen keine echte Lösung, des Problems, das sie zu toxisch sind. Die Benzoesäure dagegen ist im alkalischen Bereich im allgemeinen zu schwach wirksam.

Aus der EP-B1-2 780, der EP-B1-31 924 und US-A-44 73 491 sind beispielsweise Amidsäuren zur Verwendung als Korrosionsschutzmittel bekannt, die selbst eine gewisse mikrobiozide Wirkung aufweisen. Diese ist für die praktische Anwendung jedoch nicht immer ausreichend. Außerdem sind diese Verbindungen zum Teil noch zu stark schäumend bei ihrer Anwendung, beispielsweise bei der praktischen Anwendung in Kühlschmierstoffen.

Als wasserhärtestabile, schaumarme Korrosionsinhibitoren sind beispielsweise Sulfonamidocarbonsäuren gemäß der DE-C2 12 98 672 und der EP-B1 0 29 529 bekannt. Optimal wirken sie allerdings nur in Mischungen mit Borverbindungen, wie z. B. aus der DE-C2-28 40 112 hervorgeht. Auf die Nachteile der Borverbindungen wurde bereits oben eingegangen.

Gute Korrosionsschutzwerte ohne Zusätze von Bor, Nitrit oder Zink bei weitgehender Schaumfreiheit erreichen beispielsweise die Bernsteinsäurederivate gemäß der DE-A-29 43 963. Diese sind allerdings wasserhärteempfindlich, d. h. sie bilden Ausfällungen in hartem Wasser, was sie für viele Anwendungsfälle unbrauchbar macht und große Probleme verursachen kann.

Aus diesem Stand der Technik geht hervor, daß optimale Lösungen noch nicht aufgezeigt werden konnten:

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Korrosionsschutzmittel aufzuzeigen, die mindestens vier der fünf folgenden Anforderungen erfüllen, wobei bei der restlichen Anforderung zumindest mäßige Eigenschaften erfüllt werden sollen:

1. Klar oder semi-transparent in Wasser löslich
2. Keine Ausfällungen mit den härtebildenden Salzen des Wassers
3. Hoher Korrosionsschutz entsprechend den bekannten Korrosionsschutzmitteln in Kombination mit Borsäureverbindungen gemäß EP-B1 0 29 529 und der DE-B-28 40 112.
4. Schaumarme oder völlig schaumfreie wäßrige Lösungen, auch bei Verwendung von enthärtendem Wasser.
5. Mikrobiozide Wirkung, mindestens entsprechend der reinen Verbindungen gemäß EP-B1-2 780, EP-B1-31 924 und US-A-44 73 491.

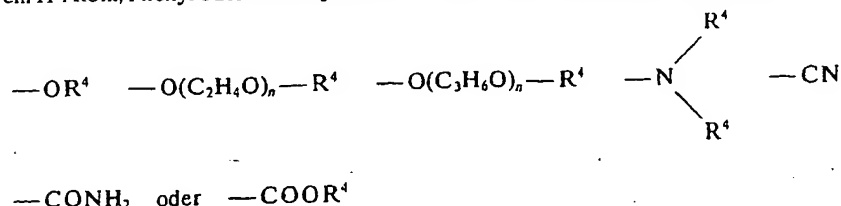
Dieses Ziel konnte überraschend durch spezielle Mischungen erreicht werden, die als Korrosionsschutzmittel bereits verwendete Amidsäure mit Entschäumern und/oder anderen Korrosionsschutzmitteln enthalten. Gegenstand der Erfindung sind Korrosionsschutzmittel, enthaltend eine Mischung aus

A wenigstens einer Verbindung der Formel (1)



in der

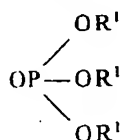
R¹ ein geradkettiger Alkylrest mit 8 bis 12 C-Atomen oder ein verzweigter Alkylrest mit 8 bis 12 C-Atomen und mit einer längsten geraden Kette von 6 bis 8 C-Atomen,
R² ein H-Atom, Phenyl oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, der durch die Reste



wobei für R⁴ ein H-Atom oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und für n eine Zahl von 1 bis 4 stehen, substituiert sein kann, und

R³ den Rest —CH = CH— oder ein mono- oder bicyclisches ungesättigtes oder gesättigtes aliphatisches Ringsystem mit jeweils 5 oder 6 C-Atomen im Ring, wobei die beiden in der Formel 1 enthaltenen —CO-Gruppen benachbart angeordnet sind,

bedeuten,
in Form eines Alkalimetall-, Ammonium- oder Alkanolaminsalzes, mit gegebenenfalls
B wenigstens einem Trialkylphosphat der Formel (2)



(2)

in der die Reste R¹ gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 2 bis 18 C-Atome, bevorzugt 2 bis 8 C-Atomen, bedeuten, und/oder mit
C wenigstens einer C₈- bis C₉-Alkenylbersteinsäure gemäß DE-A1-29 43 963 in Form eines Alkalimetall-, Ammonium- oder Alkanolaminsalzes und/oder mit
D wenigstens einem Alkalimetall-, Ammonium- oder Alkanolaminsalzes der Benzoesäure,

wobei die Verbindungen

A in einer Menge von 10 bis 99,

B in einer Menge von 0 oder 1 bis 10,

C in einer Menge von 0 oder 10 bis 70 und

D in einer Menge von 0 oder 10 bis 70

Massenteilen pro 100 Massenteile Gesamtmenge (d. h. Gew.-%) vorhanden sind, und die zusätzlich, bezogen auf die Gesamtmenge, 0 bis 60, bevorzugt 2 bis 10, Massenteile Wasser und/oder ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel enthalten, und die Verwendung dieser Mischungen als wasserhärtestabile, schaumarme, mikrobiozide, untoxische und umweltfreundliche Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen, zweckmäßig verdünnt mit wäßrigen Flüssigkeiten, sind hervorragend geeignet für rostschützende Reiniger und Prüfflüssigkeiten, für Kühlschmierstoffe, Kühlwasserzusätze, Hydraulikflüssigkeiten, Kühlerschutzmittel oder allgemein als Korrosionsschutzzusatz.

Im einzelnen lassen sich die gefundenen überraschenden Effekte beispielsweise wie folgt charakterisieren:

Die Verbindungen B sind bekannte Entschäumer. Völlig überraschend ist die Verbesserung der Rostschutzwirkung der Verbindungen A in Mischungen mit B.

Die Verbindungen A und Verbindungen C sind bekannte Rostschutzmittel. Rostschutzmittel verschiedener Struktur, beispielsweise Borsäureester oder Alkyl- oder Arylsulfonamidocarbonsäuren sind schon mehrfach als Synergisten beschrieben worden, d. h. das in ihren Mischungen sich die rostschützende Wirkung verstärken kann. Völlig überraschend ist aber das Verschwinden der Wasserhärteempfindlichkeit der Verbindungen C in Mischungen mit Verbindungen A.

Bei den Mischungen von Verbindungen A mit B als auch von A mit C war nicht vorhersehbar, daß die mikrobiozide Wirkung gleich bleibt und nicht mit geringer werdenden Menge von A abnimmt.

Die Verbindungen D sind für sich allein unbefriedigende Korrosionsschutzmittel. Bei Mischungen von Verbindungen A mit Verbindungen D ist überraschend, daß sich die korrosionsschützende Wirkung nicht mit steigendem Anteil von D vermindert, sondern auch bei höheren Anteilen D auf dem Niveau von A bleibt oder sogar noch gesteigert wird.

Diese Effekte werden in den anwendungstechnischen Prüfungen belegt. Es wird darauf hingewiesen, daß sich bei Mischungen mehrerer Komponenten diese überraschenden Effekte auch kombinieren lassen.

Wie oben beschrieben, enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen mindestens einen Bestandteil A und wenigstens einen der Bestandteile B, C oder D. Es können auch die sich ergebenden Dreiermischungen und auch Mischungen mit allen vier Bestandteilen verwendet werden, d. h. neben A die Bestandteile B und C oder neben A die Bestandteile C und D oder neben A die Bestandteile B und D oder neben A die Bestandteile B, C und D.

Bevorzugte Mischungen gehen aus den Unteransprüchen hervor. Die ganz besonders bevorzugten Mischungen enthalten die Bestandteile A und C oder A und D oder A, C und D in etwa gleichen Mengen und dazu etwa 2 Teile B. Ebenso besonders bevorzugt ist die Mischung aus etwa 97 Teilen A und 3 Teilen B.

Bevorzugte mit Wasser mischbare Lösungsmittel sind Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Polyethylenglykole mit MG von 200 bis 600, Polypropylenglykole mit MG von 200—1000, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol sowie Ethylenglykol-mono- und -dibutylether.

Der Zusatz eines Lösemittels dient dazu, die erfindungsgemäßen Mischungen in flüssiger Form und gut handhabbar zu halten.

Die oben erwähnten Mischungen sind Konzentrate, aus denen die üblichen Mittel, bzw. Formulierungen, die in der Regel noch Konzentrate darstellen, hergestellt werden. Bei der praktischen Anwendung werden diese noch weiter verdünnt, in der Regel auf 0,05 bis 15, bevorzugt 1 bis 5 Massenteile auf 100 Massenteile in den verwendeten wäßrigen Flüssigkeiten.

Bei der Herstellung dieser üblichen Formulierungen können außerdem die üblichen Zusätze verwendet werden:

Übliche Zusätze sind beispielsweise Tenside (Netzmittel), wie Fettalkoholethoxylate, Dispergiermittel, wie Salze von polymeren Carbonsäuren, Emulgatoren, wie Alkyl- oder Alkylarylsulfonate, Solubilisatoren, wie Propylenglykole oder Cumolsulfonsäure-Na-Salz, Polyglykole, wie Polyethylen- oder Polypropylenglykol oder Polyethylenglykol-Polypropylenglykol-Blockcopolymere, Entschäumer, wie z. B. Fettalkoholpropoxylat, Ver-

dicker, wie Polyacrylamide, Flüssighalter für den Antrocknungsrückstand, wie Glykole und Glykolether, Coemulgatoren, wie Fettsäuresalze, Öle, wie Mineralöle und pflanzliche Öle, Schmiermittel, wie z. B. Phosphor- und Schwefelverbindungen und Komplexbildner, wie Ethylendiamintetraessigsäure-Natriumsalz. Gegebenenfalls können auch weitere Korrosionsschutzmittel in solchen Formulierungen verwendet werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen erfolgt durch einfaches Mischen bei Raumtemperatur, ggf. bei Temperaturen bis zu 50°C und ggfs. und unter Verwendung von Lösemitteln, bis möglichst homogene Mischungen oder Lösungen, wenn Lösemittel verwendet werden, vorliegen.

Für die praktische Anwendung werden bevorzugt wäßrige Formulierungen hergestellt. Aus diesem Grunde werden die Verbindung A, C und D in Form ihrer Alkalimetall, insbesondere der Natrium- und Kaliumsalze, der Ammoniumsalze oder Alkanolaminsalze verwendet. Als Alkanolamine kommen beispielsweise in Betracht Mono-, Di- und Triethanolamin, Mono-, Di- und Triisopropanolamin, Methyl-diethanolamin, Dimethyl-monoethanolamin, N-Methyl-n-butanolamin, Hydroxipropyl-N-methylpropanolamin, N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxipropyl)-ethylendiamin oder N,N,N',N'-tetrakis-(hydroxyethyl)-ethylendiamin.

Bevorzugt werden verwendet die Natriumsalze, Monoethanol-, Diethanol- und Triethanolaminsalze sowie die Salze von N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxipropyl)-ethylepdiamin.

Dabei handelt es sich in der Praxis neben den reinen Salzen bevorzugt um Gemische von Diethanol und Triethanolaminsalzen und von Mono-, Di- und Triethanolaminsalzen, wie sie bei den technischen Herstellungsverfahren anfallen. Sie können auch als Mischungen, beispielsweise von je 85 Teilen Tri- und 15 Teilen Diethanolamin oder als Mischung von 5 Teilen Mono-, 55 Teilen Di- und 40 Teilen Triethanolamin, verwendet werden.

Die verwendeten Mischungskomponenten A bis D sind bekannt. Die Verbindungen A können beispielsweise der EP-B1-2 780, EP-B1-31 924 oder der US-A-44 73 491 entnommen werden.

Im folgenden werden Mischungskomponenten beispielhaft aufgezählt. Hierzu wird nochmals erläutert, daß bei den angegebenen Salzen es sich teilweise um Salzmischungen handelt. Beispielsweise bedeutet Di- und Triethanolaminsalz die alkalische Einstellung mit einer Mischung aus 85 Teilen Tri- und 15 Teilen Diethanolamin, deren 1 gew.-%ige wäßrige Lösung einen pH-Wert von ca. 9 aufweist. Mischungskomponenten A sind beispielsweise:

1. Na-Salz des Maleinsäure-N-(2-ethylhexyl)monoamids
2. Di- und Triethanolaminsalz des Maleinsäure-N-(2-ethylhexyl)monoamids
3. Di- und Triethanolaminsalz des Maleinsäure-N-methyl-N-(2-ethylhexyl)monoamids
4. Di- und Triethanolaminsalz des Maleinsäure-N-phenyl-N-(2-ethylhexyl)monoamids
5. Di- und Triethanolaminsalz des Maleinsäure-N-(isonyl)monoamids
6. Di- und Triethanolaminsalz des Maleinsäure-N-(isododecyl)monoamids
7. Di- und Triethanolaminsalz des Maleinsäure-N-(n-C₉-C₁₁-alkyl/iso-C₉-alkyl)monoamids
8. Na-Salz des Phthalsäure-N-(hydroxyethyl)-N-(2-ethylhexyl)monoamids
9. Triethanolaminsalz des Phthalsäure-N-(hydroxyethyl)-N-(2-ethylhexyl)monoamids
10. Tri- und Diethanolaminsalz des Phthalsäure-N-(2-ethylhexyl)monoamids
11. Tri- und Diethanolaminsalz des Phthalsäure-N-(n-C₉-C₁₁-alkyl/iso-C₉-C₁₁-alkyl)monoamids
12. Tri- und Diethanolaminsalz des Phthalsäure-N-(isononyl)monoamids
13. Tri- und Diethanolaminsalz des Phthalsäure-N-(methyl)-N-(2-ethylhexyl)monoamids
14. Salz aus N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxipropyl)ethylendiamin und Phthalsäure-N-(2-ethylhexyl)monoamid
15. Salz aus N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin und Phthalsäure-N-(2-ethylhexyl)monoamid
16. Salz aus N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxipropyl)-ethylendiamin und Phthalsäure-N-methyl-N-(2-ethylhexyl)monoamid
17. Di- und Triethanolaminsalz des Tetrahydrophthalsäure-N-(2-ethylhexyl)monoamids
18. Di- und Triethanolaminsalz des Bicyclo-[2,2,1]-hept-2-en-5,6-dicarbonsäure-N-(2-ethylhexyl)monoamids
19. Di- und Triethanolaminsalz des Bicyclo-[2,2,2]-oct-2-en-5,6-dicarbonsäure-N-(2-ethylhexyl)monoamids
20. Triethanolaminsalz und Diethanolaminsalz des Phthalsäure-N-[hydroxyethyl]-N-(2-ethylhexyl)monoamids
21. Triethanolaminsalz und Diethanolaminsalz des Phthalsäure-N-(hydroxyethyl)-N-(2-ethylhexyl)monoamids
22. Triethanolaminsalz des Phthalsäure-N-(cyanoethyl)-N-(2-ethylhexyl)monoamids
23. Triethanolaminsalz des Phthalsäure-N-(carbonmethoxyethyl)-N-(2-ethylhexyl)monoamids
24. Di- und Triethanolaminsalz des Phthalsäure-N-(hydroxipropyl)-N-(2-ethylhexyl)monoamids
25. Triethanolaminsalz des Phthalsäure-N-methyl-N-(2-ethylhexyl)monoamids

Hierzu wird erläutert, daß es sich bei dem Rest Isononyl um 3,5,5-Trimethylhexyl, bei Isododecyl, um ein technisches Gemisch von Tetramethyloctyl, bei den C_{9/11}-Alkyl- und -isoalkylresten um ein Gemisch, wie es beispielsweise bei der Oxosynthese entsteht, handelt.

Verbindungen B

26. Tris-stearyl-phosphat
27. Tris-(2-ethylhexyl)-phosphat
28. Tris-isobutyl-phosphat

Verbindungen C, gemäß DE-A-29 43 963

- | | |
|---|----|
| 29. Na-Salz der Iso-octenylbernsteinsäure (Beispiel 2, neutralisiert mit NaOH) | |
| 30. Triethanolaminsalz von Isooctenylbernsteinsäure (Beispiel 2, neutralisiert mit Triethanolamin) | |
| 31. Mono-, Di- und Triethanolaminsalz der Isooctenylbernsteinsäure (Beispiel 2, neutralisiert mit Gemisch aus 5 Teilen Mono-, 55 Teilen Di- und 40 Teilen Triethanolamin) | 5 |
| 32. Di- und Triethanolaminsalz der Isononenylbernsteinsäure (Beispiel 3, neutralisiert mit 85 Teilen Tri- und 15 Teilen Diethanolamin) | |
| 33. Salz aus N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxipropyl)-ethylendiamin und Isononenylbernsteinsäure (Beispiel 3, entsprechend neutralisiert) | 10 |

Verbindungen D

- | | |
|---|----|
| 34. Na-Benzozat | |
| 35. K-Benzozat | 15 |
| 36. Triethanolaminsalz der Benzoesäure | |
| 37. Diethanolaminsalz der Benzoesäure | |
| 38. Monoethanolaminsalz der Benzoesäure | |
| 39. Di- und Triisopropanolaminsalz der Benzoesäure | |
| 40. Salz aus N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxipropyl)-ethylendiamin und Benzoesäure | 20 |

Es wird darauf hingewiesen, daß bei der Herstellung der oben erwähnten Salze, insbesondere der Alkanolaminsalze, ein Überschuß an Amin häufig verwendet wird. Dementsprechend stellen sich in ihren wäßrigen Lösungen pH-Wert zwischen 7 und 11 ein. Bei den in den Beispielen verwendeten Mischungen wurde auf einen pH-Wert von ca. 9 jeweils eingestellt.

Bevorzugt verwendete Verbindungen sind

- | | |
|------------------------------|----|
| A: 2, 9, 10, 13, 14, 16, 25, | |
| B: 28, | |
| C: 31 sowie | 30 |
| D: 36, 37 und 38. | |

Beispiele (die angegebenen Teile sind Massenteile)

In den Beispielen werden jeweils konzentrierte Mischungen hergestellt, die bei der praktischen Anwendung noch zu verdünnen sind.

Beispiel 1

- | | |
|--|----|
| 89 Teile Verbindung A 13 | 40 |
| 3 Teile Verbindung B 28 | |
| 8 Teile Polypropylenglykol, Molmasse 600 | |

Beispiel 2

- | | |
|-------------------------|----|
| 97 Teile Verbindung A 2 | 45 |
| 3 Teile Verbindung B 28 | |

Beispiel 3

- | | |
|----------------------------|----|
| 38 Teile Verbindung A 25 | 50 |
| 33,5 Teile Verbindung C 31 | |
| 28,5 Teile Wasser | |

Beispiel 4

- | | |
|--|----|
| 48 Teile Verbindung A 13 | |
| 30 Teile Verbindung C 31 | |
| 2 Teile Verbindung B 28 | |
| 6 Teile Polypropylenglykol, Molmasse 600 | 60 |
| 14 Teile Wasser | |

Beispiel 5

- | | |
|--|----|
| 45 Teile Verbindung A 13 | 65 |
| 2 Teile Verbindung B 28 | |
| 47 Teile Verbindung D 37 | |
| 6 Teile Polypropylenglykol, Molmasse 600 | |

OS 37 01 719

Beispiel 6

- 28 Teile Verbindung A 13
- 22 Teile Verbindung D 37
- 5 28 Teile Verbindung C 31
- 2 Teile Verbindung B 28
- 6 Teile Polypropylenglykol, Molmasse 600
- 14 Teile Wasser

Beispiel 7

- 26 Teile Verbindung A 16
- 23 Teile Verbindung D 40
- 1 Teil Polypropylenglykol, Molmasse 600
- 15 50 Teile Wasser

Anwendungstechnische Prüfungen der erfindungsgemäßen Mischungen und Vergleiche

20 Tabelle 1 enthält die Versuchsergebnisse zur Wasserlöslichkeit (Aussehen der 1 gew.-%igen Lösungen in destilliertem Wasser), zur Wasserhärteempfindlichkeit (Aussehen der 2%igen Lösungen im Wasser mit einer künstlichen Härte von 3,6 mmol Ca-Ionen/l gem. DIN 51 360) und zum Schäumverhalten und zur Korrosionsschutzwirkung auf Gußeisen. Zur Vergleichbarkeit werden der pH-Wert einer 1 gew.-%igen Lösung und der Wirkstoffgehalt angegeben.

25 Unter Konzentration an Wirkstoff wird der Gehalt an korrosionsschützenden Wirkstoffen, wie er sich aus den Gemischen der Beispiele ergibt, angegeben. In den Vergleichsversuchen werden entsprechend die reinen 100%igen Substanzen oder 80 gew.-%ige Lösungen verwendet.

Die Rostschutzwirkung wird durch den "Grauguß-Filterpapier-Test" nach DIN 51 360, Teil 2, ähnlich IP 287, bestimmt. Die Lösungen werden dabei in Wasser mit einer künstlichen Ca/Mg-Härte von 3,6 mmol Ca-Ionen/l gemäß dieser DIN angesetzt.

30 Die Bewertungsskala lautet folgendermaßen:

- 4 = sehr starke Korrosion
- 3 = starke Korrosion
- 2 = mäßige Korrosion
- 35 1 = geringe Korrosion
- 0 = keine Korrosion

Das Schäumverhalten wurde in Anlehnung an die DIN 53 902 mit der "Schlagmethode" bestimmt. Ein Stempel mit einer Lochplatte wird in einem graduierten Zylinder von Hand 30mal in 30 s gleichmäßig auf- und abgeführt und dann vorsichtig herausgezogen. Es wird eine 3 gew.-%ige Lösung in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur 40 geprüft. Das Volumen des Schaumes wird in dem graduierten Schaumzylinder nach 1 Minute, nach 5 Minuten und nach 10 Minuten in ml abgelesen.

45 Tabelle 2 enthält die Ergebnisse eines Test zur Bestimmung der Mikrobenresistenz. 10 l der zu untersuchenden Lösung werden dabei in der Apparatur umgepumpt. Die Apparatur besteht aus der Vorratsflasche, der Pumpe, einer zweiten Flasche mit 10 kg Graugußspänen, einer offenen Edelstahlwanne, auf der die Lösung noch einmal über Graugußspäne läuft, und einem Heizfinger. Heizung und Pumpe laufen pro Woche 5 Tage lang je 9 Stunden. Die Lösung wird dann auf 40°C aufgewärmt und mit ca 2 l pro Minute umgepumpt. Zu Beginn des Tests wird sie mit einer bereits durch Mikroben befallenen Lösung "angeimpft".

50 Ein starkes Bakterien- und/oder Pilzwachstum macht sich durch Dunkelfärbung, pH-Abfall, unangenehmen Geruch und schließlich durch beginnendes Rosten der Späne bemerkbar. Wenn dies auftritt, wird der Versuch abgebrochen.

Der Versuch läuft im besten Fall 14 Tage (gute Mikrobenresistenz). Wird er früher abgebrochen, ist die Mikrobenresistenz eingeschränkt oder unzureichend.

Die Tabelle 2 enthält die Zahl der Tage bis zum gravierenden Mikrobenbefall, d. h. Abbruch.

55 Aus den Versuchsergebnissen der Tabelle 1 geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Mischungen den damit verglichenen Einzelverbindungen überlegen sind. Im Hinblick auf die erhaltenen Ergebnisse ist besonders hervorzuheben:

Der Vergleich zwischen den Beispielen 1 und 2 und den Ergebnissen der darin enthaltenen Einzelverbindungen A2, A13 und B28 zeigt, daß die Schäumneigung drastisch reduziert ist, die Korrosionsschutzwirkung z. T. 60 sehr viel besser ist und daß weder Wasserlöslichkeit noch Wasserhärteempfindlichkeit verschlechtert sind. Der Vergleich der Ergebnisse von Beispiel 3 mit denen der darin enthaltenen Einzelverbindungen A25 und C31 zeigt, daß die Korrosionsschutzwirkung deutlich besser ist, die Schäumneigung deutlich unter dem hohen Niveau von A25 liegt, die Wasserhärteempfindlichkeit von C31 aufgehoben ist und daß die Wasserlöslichkeit nicht verschlechtert ist. Der Vergleich der Ergebnisse von Beispiel 4 mit denen der darin enthaltenen Einzelverbindungen 65 A13, B28 und C31 zeigt, daß die Korrosionsschutzwirkung deutlich z. T. sehr viel besser ist, die Schäumneigung praktisch völlig verschwunden ist, die Wasserlöslichkeit nicht verschlechtert ist und daß die Wasserhärteempfindlichkeit von C31 aufgehoben ist. Der Vergleich der Ergebnisse von Beispiel 5 mit denen der darin enthaltenen Einzelverbindungen A13, B28 und D37 zeigt, daß die Korrosionsschutzwirkung deutlich z. T. sehr viel besser

ist, die Schäumneigung sehr niedrig ist, die Wasserlöslichkeit nicht verschlechtert ist, und daß die Wasserhärteempfindlichkeit nicht verschlechtert ist. Der Vergleich der Ergebnisse von Beispiel 6 mit denen der darin enthaltenen Einzelverbindungen A13, B28, C31 und D37 zeigt, daß die Korrosionsschutzwirkung deutlich z. T. sehr viel besser ist, die Schäumneigung praktisch völlig verschwunden ist, die Wasserhärteempfindlichkeit von C31 aufgehoben ist und daß die Wasserlöslichkeit nicht verschlechtert ist.

Der Vergleich der Ergebnisse von Beispiel 7 mit denen der darin enthaltenen Einzelverbindungen A16 und D40 zeigt, daß die Korrosionsschutzwirkung gegenüber A16 nicht verschlechtert ist, obwohl D40 kaum Korrosionsschutz aufweist. Berücksichtigt man die um 50%ige Wirkstoffkonzentration von Beispiel 7, ist die Korrosionsschutzwirkung sogar verbessert. Die Schäumneigung ist deutlich niedriger als bei A16, die Wasserlöslichkeit ist nicht verschlechtert und eine Wasserhärteempfindlichkeit tritt nicht auf.

- In den Vergleich wird eine handelsübliche Mischung eines Borsäure-Diethanolamin- und Monoethanolamin-Esters mit einer Sulfonamidocarbonsäure gemäß der DE-PS 28 40 112 in Form einer 80 gew.-%igen Lösung in Wasser mit einbezogen.

- Aus den Ergebnissen der Tabelle 2 geht hervor, daß Produkte ohne handelsübliche Biozide, beispielsweise Verbindungen C31, D37 und D40 in dieser Testapparatur höchstens eine Laufzeit von 5 Tagen erreichen, Produkte mit Borverbindungen meist von 5 bis 10 Tagen, beispielsweise die borhaltige Mischung gemäß DE-C2-28 40 112. Nur gut gegen Mikrobenbefall geschützte Produkte können die volle Laufzeit von 14 Tagen erreichen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen und die Vergleichsverbindungen wurden in Rezepturen getestet, in denen sie, bezogen auf Wirkstoff, mit ca. 50% enthalten waren, und in einer Einsatzkonzentration von ca. 2,5 Gew.-% Wirkstoff in der Lösung der Umlaufapparatur. Eine Ausnahme hiervon bilden Beispiel 2 und Verbindung A 2, die mit 3,5 Gew.-% getestet wurde und Beispiel 7, das mit 2 Gew.-% getestet wurde.

Die Ergebnisse von Tabelle 2 zeigen: Die gute Biozid-Wirkung von A13 und A25 wird durch die Verdünnung, wie sie sich in Beispiel 1 und auch Beispiel 3 ergibt, nicht beeinträchtigt (Beispiel 3 nur 38% Verbindung A25). Die mäßig gute Biozid-Wirkung von A2 wird durch die Verdünnung in Beispiel 2 nicht beeinträchtigt. Die gute Bioxid-Wirkung von A16 wird durch die Verdünnung in Beispiel 7 nicht beeinträchtigt (nur 26% Verbindung A16 in Beispiel 7), im Gegenteil sogar noch verbessert, obwohl der zweite Bestandteil D40 in diesem Test fast keine Wirksamkeit aufweist. Obwohl C31 in diesem Test keine Wirksamkeit aufweist, reichen 38% Zugabe von A25 in Beispiel 3, um die volle Wirksamkeit zu erreichen.

Insgesamt haben die getesteten Beispiel-Mischungen eine der verglichenen borhaltigen Mischung überlegene Biozid-Wirkung.

Tabelle 1

Mischung gemäß	Konz. an Wirkstoff	pH-Wert 1% in vollentsalztem Wasser	Aussehen der Lösungen		Grauguß-Filterpapier-Test			
					Schäumverhalten ml Schaum nach			
			1% in vollentsalztem Wasser	2% in Wasser von 3,6 mmol Ca/l Härte	1 min	5 min	10 min	1,5% 2% 2,5% 3% 3,5% 4%
Beispiel 1	92%	9,4	fast klar	semitransparent	0	0	0	1 1 0 0 0 0 0
Beispiel 2	100%	8,8	semitransparent	opak bis trüb	30	20	20	1 0 0 0 0 0 0
Beispiel 3	71,5%	8,9	klar	semitransparent	200	10	0	3 1 0 0 0 0 0
Beispiel 4	80%	9,2	semitransparent	semitransparent	0	0	0	2 1 0 0 0 0 0
Beispiel 5	94%	9,2	semitransparent	semitransparent	20	0	0	3 1 0 0 0 0 0
Beispiel 6	80%	9,0	semitransparent	semitransparent	0	0	0	1 1 0 0 0 0 0
Beispiel 7	50%	9,0	fast klar	fast klar	130	0	0	4 3 2 2 1 0 0
Vergleichsversuche								
Verb. A2	100%	8,6	semitransparent	opak bis trüb	370	250	120	3 1 0 0 0 0 0
Verb. A13	80%	8,5	fast klar	semitransparent	360	20	0	3 2 1 1 0 0 0
Verb. A16	80%	8,6	fast klar	semitransparent	500	100	20	3 3 1 1 1 0 0
Verb. A25	80%	8,5	klar	semitransparent	710	250	10	4 3 1 1 0 0 0
Verb. B28	100%	6,5	trüb	trüb	0	0	0	4 4 4 4 4 4 4
Verb. C31	100%	8,2	klar	klar, Niederschlag	20	20	20	3 2 1 1 0 0 0
Verb. D37	100%	9,0	klar	klar	0	0	0	4 4 4 4 3 3 3
Verb. D40	100%	9,1	klar	klar	0	0	0	4 4 4 4 4 4 3
Borhaltige Mischung (Handelsprodukt gemäß DE-C2-28 40 112)	80%	9,4	klar	klar	40	30	30	1 1 0 0 0 0 0

Tabelle 2

Test auf Mikrobenbefallresistenz in der Umlaufapparatur

Mischung gemäß	Gew.-% Wirkstoff oder -mischung (berechnet auf reinen Wirkstoff)	Test beendet nach ... Tagen
Beispiel 1	2,5	14
Beispiel 2	3,5	14
Beispiel 3	2,5	14
Beispiel 7	2,0	14
Vergleichsversuche		
Verbindung A2	3,5	14
Verbindung A13	2,5	14
Verbindung A16	2,5	14
Verbindung A25	2,5	14
Verbindung C31	2,5	2
Verbindung D37	2,5	4
Verbindung D40	2,5	5
Borhaltige Mischung (Handelsprodukt gemäß DE-C2-28 40 112)	2,5	9

- Leerseite -